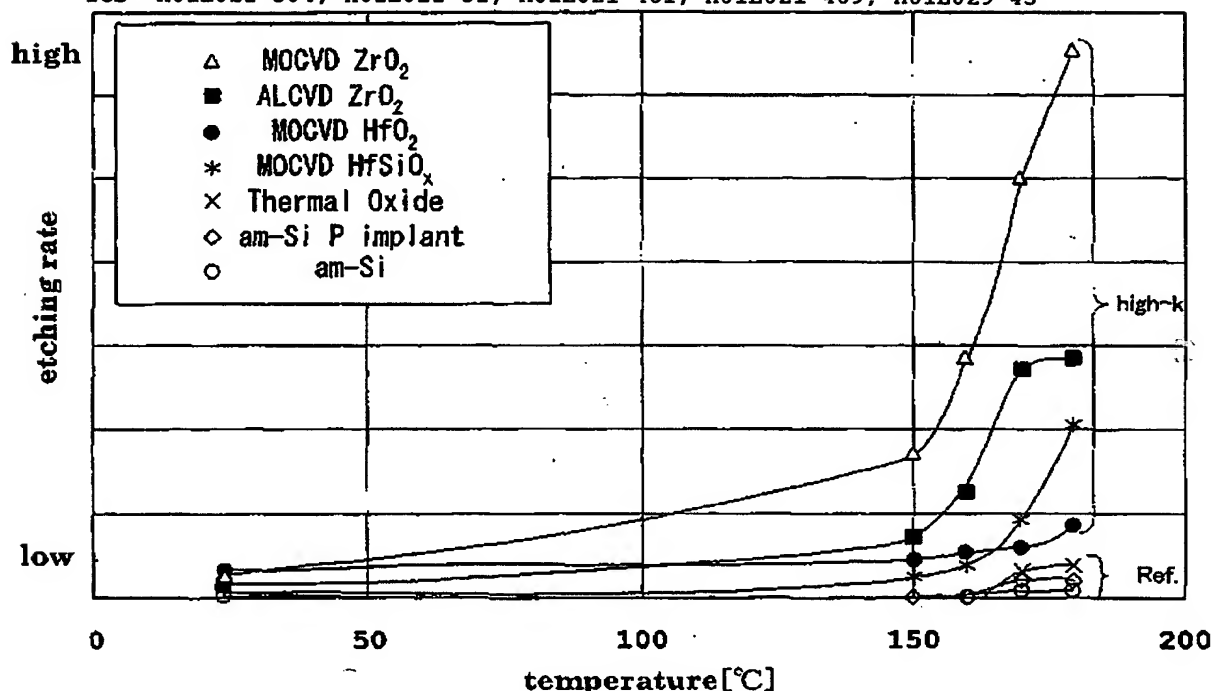


L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 2003-843825 [78] WPINDEX  
 DNN N2003-674353 DNC C2003-237145  
 TI Substrate treating method for treating substrates with treating solution, involves treating with treating solution containing sulfuric acid the substrates coated with film material including high dielectric-constant material.  
 DC L03 U11  
 IN NAGAMI, S; OSAWA, A; TANAKA, M  
 PA (DNIS) DAINIPPON SCREEN SEIZO KK; (DNIS) DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD  
 CYC 2  
 PI US 2003176078 A1 20030918 (200378)\* 13 H01L021-302  
 JP 2003273066 A 20030926 (200378) 7 H01L021-306 <--  
 JP 2003273069 A 20030926 (200378) 4 H01L021-306  
 ADT US 2003176078 A1 US 2003-382611 20030305; JP 2003273066 A JP 2002-74291 20020318; JP 2003273069 A JP 2002-75910 20020319  
 PRAI JP 2002-75910 20020319; JP 2002-74291 20020318  
 IC ICM H01L021-302; H01L021-306  
 ICS H01L021-304; H01L021-31; H01L021-461; H01L021-469; H01L029-43



AB US2003176078 A UPAB: 20031203  
 NOVELTY - A substrate treating method for treating substrates with a treating solution, comprises heating the treating solution containing sulfuric acid; and treating with the treating solution the substrates coated with a film material including a high dielectric-constant material.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a substrate treating apparatus for treating substrate coated with a film material containing a high dielectric-constant material, comprising a treating tub for receiving and treating the substrates; a treating solution pipe for supplying a treating solution containing sulfuric acid to the treating tube; and a heating device for heating the treating solution.

USE - For treating substrates with a treating solution.

ADVANTAGE - The invention appropriately treats the substrates having a high dielectric-constant material.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure is a graph showing etching rates as results of experiment carried out on etching of substrates coated with films containing high dielectric-constant materials.

Dwg.1/7

FS CPI EPI

FA AB; GI

BEST AVAILABLE COPY

MC CPI: L04-C07  
EPI: U11-C07B; U11-C07C3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-273066

(P 2 0 0 3 - 2 7 3 0 6 6 A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003. 9. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01L 21/306		H01L 21/304	647 Z 5F043
21/304	647	21/306	D

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願2002-74291 (P 2002-74291)

(22) 出願日 平成14年3月18日 (2002. 3. 18)

(71) 出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

(72) 発明者 大澤 篤史

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 大日本スクリーン製造株式会社内

(74) 代理人 100093056

弁理士 杉谷 勉

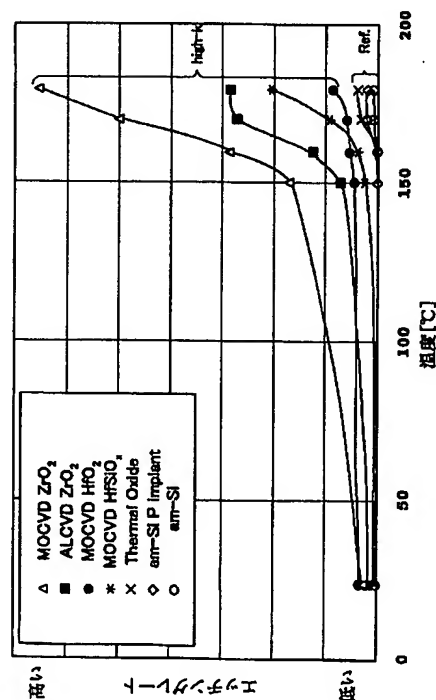
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率材料を用いた基板を好適に処理することができる。

【解決手段】 硫酸を含む処理液を加熱した上で処理に用いることにより、高誘電率材料を実用的な速度でエッチングすることができ、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を好適に処理できる。その加熱温度は、100～200℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは150～180℃の範囲である。また、硫酸濃度は96重量%程度であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸を含む処理液を加熱し、この処理液で高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の基板処理方法において、前記処理液の加熱は、100～200℃の範囲であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法において、

前記処理液は、20～100重量%の硫酸濃度であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の基板処理方法において、

前記高誘電率材料は、アルミニウム Al、ハフニウム Hf、ジルコニウム Zr のいずれか一つを含む酸化物またはケイ酸塩またはアルミン酸塩であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 5】 高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理する基板処理装置において、

基板を収容して処理を施すための処理槽と、前記処理槽に硫酸を含む処理液を供給する処理液配管と、前記処理液を加熱するための加熱手段と、を備えていることを特徴とする基板処理装置。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の基板処理装置において、

前記加熱手段は、100～200℃の範囲で加熱することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の基板処理装置において、

前記処理液は、20～100の硫酸濃度であることを特徴とする基板処理装置。

【請求項 8】 請求項 5 ないし 7 のいずれかに記載の基板処理装置において、

前記高誘電率材料は、アルミニウム Al、ハフニウム Hf、ジルコニウム Zr のいずれか一つを含む酸化物またはケイ酸塩またはアルミン酸塩であることを特徴とする基板処理装置。

【請求項 9】 請求項 5 ないし 8 のいずれかに記載の基板処理装置において、

前記加熱手段は、前記処理液配管に配設されていることを特徴とする基板処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体ウエハや液晶表示装置用のガラス基板（以下、単に基板と称する）に所定の処理を施す基板処理方法及びその装置に係り、特に高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年における半導体分野においては、トランジスタ等の素子の微細化により多くの機能を備える LSI が発展している。そのため回路の動作速度が高められてきているが、その過程においてゲート酸化絶縁膜の薄膜化が限界に達しつつある。つまり、薄膜化に伴うリーク電流の増大が大きな問題となっている。

【0003】そこで、この問題を解決するために従来からゲート絶縁膜に用いられてきた酸化膜に代えて、誘電率が高くリーク電流を低く抑えることが可能な新材料として高誘電率材料が注目を集めている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような構成を有する従来例の場合には、次のような問題がある。すなわち、高誘電率材料であって半導体分野において利用可能な材料としては、アルミニウムやハフニウム等の金属酸化物があるが、これらは従来から用いられているエッチングや洗浄のための処理液では処理できないという問題がある。そのため、従来の材料にとってかわる有望な高誘電率材料が検討されているにもかかわらず、その利用が促進されていないのである。

【0005】この発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、高誘電率材料を用いた基板を好適に処理することができる基板処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題を解決するために次のような知見を得た。すなわち、高誘電率材料を選択的に処理することができ、かつ、処理したことにより高誘電率材料による基板の汚染が生じないことを条件に種々の実験を行った結果、硫酸を含む処理液を加熱することにより上記の条件を満たすことを見出したのである。このような知見に基づく本発明は次のように構成されている。

【0007】すなわち、請求項 1 に記載の発明は、硫酸を含む処理液を加熱し、この処理液で高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とするものである。

【0008】（作用・効果）本発明者等は、硫酸を含む処理液を加熱し、その加熱した処理液によって高誘電率材料を処理する実験を行った結果、一定温度を超えるあたりから、高誘電率材料を処理することができることを見出した。そこで、その温度に加熱した処理液を用いて高誘電率材料を処理することにより、高誘電率材料を選択的に処理することができ、しかも基板の汚染が生じないことを確認した。このように硫酸を含む処理液を加熱した上で処理に用いることにより、高誘電率材料を用いた基板を好適に処理することができる。

【0009】また、上記の加熱温度は、種々の実験により、100～200℃の範囲であることが好ましく（請

求項 2)、より好ましくは 150~180℃の範囲である。

【0010】また、上記の処理液における硫酸濃度は、種々の実験により、20~100重量%の範囲にあることが好ましい(請求項 3)。

【0011】また、上記の処理液により処理される高誘電率材料としては、アルミニウム Al、ハフニウム Hf、ジルコニウム Zr のいずれか一つを含む酸化物またはケイ酸塩またはアルミン酸塩であることが好ましい(請求項 4)。

【0012】具体的には、 $Al_2O_3$ 、 $HfSiO_4$ 、 $HfO_2$ 、 $HfSiO_3$ 、 $ZrAl_2O_4$ 、 $ZrO_2$ などが例示される。

【0013】また、上記の基板処理方法を実施するには、請求項 5 に記載のように、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理する基板処理装置において、基板を収容して処理を施すための処理槽と、前記処理槽に硫酸を含む処理液を供給する処理液配管と、前記処理液を加熱するための加熱手段と、を備えていることが好ましい。

【0014】(作用・効果) 処理槽には処理液配管を通して硫酸を含む処理液を供給して処理を施すが、その処理液を加熱手段によって加熱することにより、高誘電率材料を被着された基板を好適に処理することができる。

【0015】また、請求項 9 に記載のように、前記加熱手段は、前記処理液配管に配設されていることが好ましい。

【0016】(作用・効果) 硫酸を含む処理液を加熱するには、処理液配管に加熱手段を配設して、処理液配管を流通する処理液を加熱する。これにより、処理槽に貯留した処理液を加熱する方式に比較して効率的に加熱することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照してこの発明の一実施例を説明する。

〈基板処理方法〉図 1 は、本発明方法による実験結果を示すグラフである。このグラフは、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板をエッチング処理する実験を行い、その結果であるエッチングレートをグラフ化したものである。エッチング処理には、硫酸を含む処理液を用い、その処理液の加熱温度を変えながら温度ごとにエッチングレートを測定した。

【0018】具体的な加熱温度は、23℃、150℃、160℃、170℃、180℃である。なお、加熱温度の上限が 180℃となっているのは、実験装置における加熱限度に起因する。

【0019】実験における処理液中の硫酸濃度は 96 重量%であるが、20~100重量%の範囲であれば同様の効果を奏する。硫酸濃度が 20 重量%未満では、エッチングレートが遅くなり過ぎて実用範囲外となる。

【0020】サンプルとしては、高誘電率材料を被着する手法として有機金属原料化学気相成長法(MOCVD)法を用いたものと、原子層化学気相成長(ALCVD)法を用いたものがある。高誘電率材料としては、ジルコニウム Zr と、ハフニウム Hf を用いた。具体的には、MOCVD 法による  $ZrO_2$  と、ALCVD 法による  $ZrO_2$  と、MOCVD 法による  $HfO_2$  と  $HfSiO_4$  とである。

【0021】なお、上記の高誘電率材料の比較の対象としては、従来から用いられている熱酸化膜と、アモルファスシリコンに P インプラントしたものと、アモルファスシリコンとの三種類を用いた。

【0022】図 1 のグラフから明らかなように、硫酸を含む処理液を加熱してゆくと、100℃あたり、さらに 150℃を越えるあたりから高誘電率材料(図中の high-k で示すグループ)に対するエッチングレートが高くなることがわかる。それに対して従来の材料(図中に Ref. で示すグループ)では、処理液を加熱しても高誘電率材料ほどにはエッチングレートが高くないことがわかる。

【0023】つまり、ゲート絶縁酸化膜として高誘電率材料を用いた場合に、基板に使用されている従来の材料に対しては処理液による作用が極めて少ないことを示し、上記処理液による選択的な処理が可能であることを示す。また、処理液には硫酸を含むので、有機物等が完全に除去できるとともに、高誘電率材料が溶け出すことによる基板の汚染は生じない。

【0024】上記の実験結果から、処理液の加熱温度がほぼ 100~200℃の範囲においてエッチングレートが適切であり実用範囲にあることがわかる。したがって、硫酸を 20~100重量%の範囲で含む処理液を 100~200℃、好ましくは 150~180℃の範囲で加熱して、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板の処理に使用すると好適に処理を行うことができる。

【0025】次に、図 2 を参照して上述した基板処理方法による処理の具体例について簡単に説明する。なお、図 2 は、本発明方法による具体的な処理の説明に供する図であり、図 2 (a) はエッチング前を示し、図 2 (b) はドライエッチング後を示し、図 2 (c) は処理液によるエッチング後を示す。

【0026】基板 W は、Si の上部に高誘電率材料(High-k) HK、ゲート電極として Poly-Si、PSG が既に形成されているものとする。さらに、その上部には、マスク(レジスト) M が選択的に形成されているものとする。なお、処理液には硫酸が含まれているので、マスク M としては硫酸に耐性を有する Poly-Si、 $SiO_2$ 、SiN を含む材料が好ましい。

【0027】図 2 (a) に示すように、マスク M を形成した状態の基板 W をドライエッチングする。これにより、図 2 (b) に示すように、マスク M で被覆されてい

ない部分のPSGがエッチングされているとともに、高誘電率材料(High-k)HKが厚み方向の途中までドライエッチングされる。

【0028】最後に、ドライエッチング後の基板Wを上記範囲に加熱した処理液中に浸漬させる。これにより図2(c)に示すように、残存されている高誘電率材料(High-k)HKが処理液によってエッチングされて除去される。

【0029】＜基板処理装置＞次に、上述した基板処理方法を好適に実施することができる基板処理装置について図3を参照しながら説明する。なお、図3は、実施例に係る基板処理装置の概略構成を示す図である。

【0030】この基板処理装置は、保持アーム11と、処理槽13と、処理液配管15とを備えている。保持アーム11は、処理を施すための複数枚の基板Wを保持し、処理槽13の上方と、図3に示す浸漬位置(処理位置)との間を昇降可能に構成されている。処理槽13は、その底部に、処理液を注入する注入管17を備えている。また、その上部周囲には、溢れた処理液を回収して排出する回収槽19を備えている。注入管17には、20 処理液配管15が連通接続されている。

【0031】処理液配管15は、フィルタ21と、本発明における加熱手段に相当する加熱器23と、第1供給配管25と、第2供給配管27とを備えている。フィルタ21は処理液中のパーティクル等を除去するものであり、加熱器23は処理液を所定の温度に昇温調節する。第1供給配管25には、純水供給源29が配備され、その流量と開閉を制御する制御弁31が取り付けられている。第2供給配管27には、処理液供給源33が配備され、その流量と開閉を制御する制御弁35が取り付けられている。なお、処理液供給源33に貯留されている処理液は、既に上記の硫酸濃度となるように調整されている。

【0032】制御部37は、制御弁31、35の開閉とともに流量を制御する。また、制御部37は、加熱器23を制御し、処理液配管15を流れる処理液を上記加熱温度に加熱する。また、必要に応じて、制御部37は制御弁31、35を制御して、処理液の濃度を調整する。

【0033】このように構成された基板処理装置では、制御部37が制御弁35を開放して、所定濃度の処理液を処理液配管15に供給する。処理液配管15に供給された処理液は、加熱器23により所定温度となるように加熱された後、処理槽13に供給される。処理液が処理槽13を満たし、回収槽19に溢れた後、処理槽13の上方に待機していた保持アーム11が基板Wを保持したまま図3に示す浸漬位置にまで下降する。所定時間が経過した後、制御部37は制御弁35を閉止するとともに、制御弁31を開放して純水を処理槽13に供給する。これにより基板Wに対する処理が停止されるとともに、純水洗浄処理が行われる。

【0034】このように構成された基板処理装置によると、上述した基板処理方法を好適に実施することができ、高誘電材料を含む膜材料が被着された基板Wを好適に処理することができる。

【0035】＜第1の変形例＞次に、図4を参照して基板処理装置の変形例について説明する。なお、上述した基板処理装置と同じ構成のものについては同符号を付して詳細な説明については省略する。

【0036】上記の基板処理装置は、処理槽13から回収槽19に溢れた処理液が排出されているが、この変形例に示した装置では回収槽19に溢れた処理液が循環するようになっている。

【0037】具体的には、処理液配管15Aが注入管17と回収槽19とに連通接続されている。処理液配管15Aには、さらに制御弁39と、混合部41と、ポンプ43とが配備されている。制御弁39は、制御部37の制御の下で処理液配管15Aの流通や流量を制御する。混合部41は、純水供給源29からの純水と、処理液供給源33からの処理液とを処理液配管15Aに注入する。ポンプ43は、処理液配管15A中の処理液や純水を循環させる。

【0038】このような第1変形例に示す構成の基板処理装置であっても、上述した基板処理装置と同様の効果を得ることができる。

【0039】＜第2の変形例＞次に、図5を参照して基板処理装置のもう一つの変形例について説明する。なお、上記の装置と同じ構成のものについては同符号を付して詳細な説明については省略する。

【0040】この装置は、処理液配管15Aに加熱器が設けられておらず、上記装置よりも貯留量が大きめにされた回収槽19Aにヒータ45が配備されている。したがって、回収槽19A内に溢れた処理液がヒータ45によって加熱されて、上記の加熱範囲となるように制御部37によって制御されるようになっている。加熱された処理液はポンプ43によって処理液配管15Aを流通され、処理槽13と回収槽19Aの間を循環する。

【0041】このように構成された装置は、上記装置と同様の効果を奏することができる。また、上述した装置に比較して加熱の効率が悪いものの、処理液配管15Aの構成を簡易化することができるという利点がある。

【0042】なお、上述した装置は、複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ処理を例に採って説明したが、本発明は枚葉式であっても適用できる。

【0043】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、硫酸を含む処理液を加熱した上で処理に用いることにより、高誘電率材料を用いた基板を好適に処理できる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明方法による実験結果を示すグラフであ

る。

【図2】本発明方法による具体的な処理の説明に供する図であり、(a)はエッチング前を示し、(b)はドライエッチング後を示し、(c)は処理液によるエッチング後を示す。

【図3】実施例に係る基板処理装置の概略構成を示す図である。

【図4】基板処理装置の第1の変形例を示す図である。

【図5】基板処理装置の第2の変形例を示す図である。

【符号の説明】

W … 基板

Si … シリコン

HK … 高誘電率材料 (High-k) を含む膜材料

M … マスク

13 … 処理槽

15 … 処理液配管

19 … 回収槽

23 … 加熱器 (加熱手段)

29 … 純水供給源

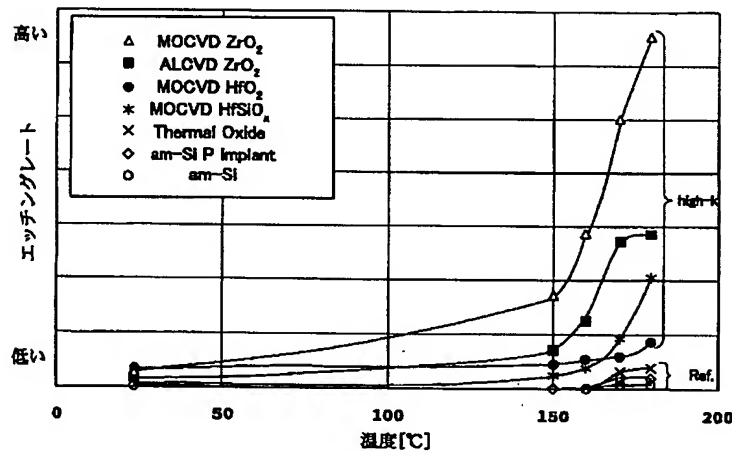
31 … 制御弁

33 … 処理液供給源

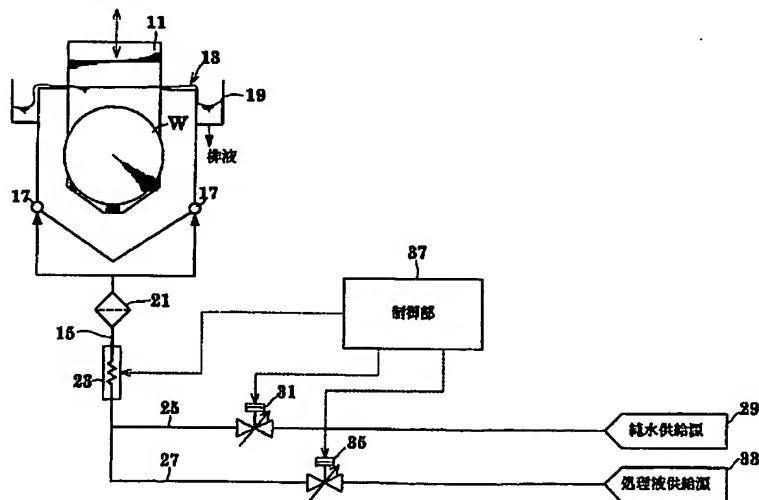
10 35 … 制御弁

37 … 制御部

【図1】

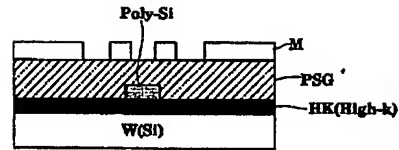


【図3】

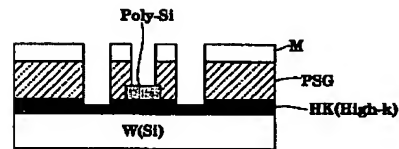


【図2】

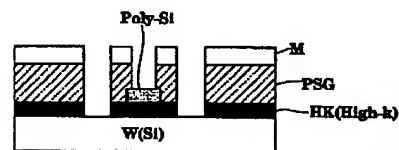
(a)



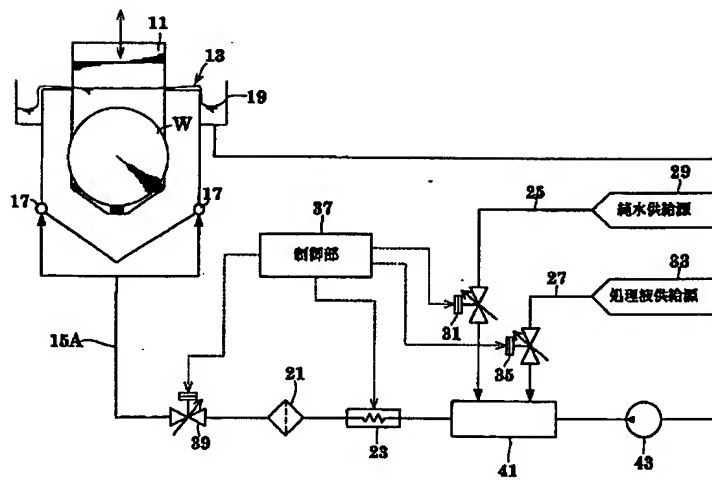
(b)



(c)

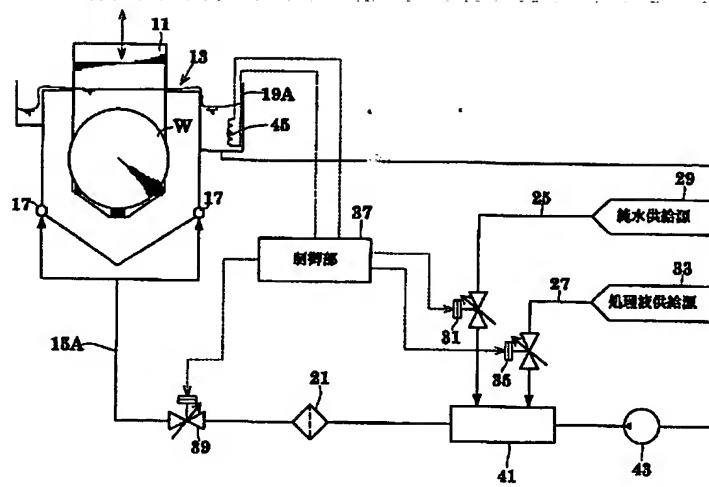


【図4】





【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 眞人

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

(72)発明者 永見 宗三

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

Fターム(参考) 5F043 AA37 BB25 DD07 DD10 EE10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**